

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151317  
(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C08L 75/04  
C08G 18/36

(21)Application number : 07-312813  
(22)Date of filing : 30.11.1995

(71)Applicant : DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD  
(72)Inventor : KATAOKA HIRONORI  
MURATA MASARU

(54) POLYURETHANE RESIN MOLDING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a molding material capable of exhibiting action effects such as antimicrobial and antifungal properties and prevention of decay for a long period by directly including allyl isothiocyanate in a polyurethane resin molding material itself.

SOLUTION: (A) Allyl isothiocyanate alone or a hydrophobic medium containing allyl isothiocyanate is subjected to resinification reaction with (B) a polyfunctional isocyanate (e.g. hexamethylene diisocyanate), (C) a polyol (e.g. castor oil) and (D) a catalyst (e.g. tri-n-butyltin acetate). Furthermore, the reaction is carried out at 10-30° C for 0.1-10hr and the components C and D are preferably blended respectively in amounts of 50-200 pts.wt. and 0.05-0.5 pts.wt. based on 100 pts.wt. component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

JAN 11 2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151317

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	NGC		C 0 8 L 75/04	NGC
C 0 8 G 18/36	NDS		C 0 8 G 18/36	NDS

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-312813	(71) 出願人	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22) 出願日	平成7年(1995)11月30日	(72) 発明者	片岡 裕紀 奈良県生駒郡三郷町夕陽ヶ丘7-7
		(72) 発明者	村田 勝 滋賀県近江八幡市篠原町1-10-10
		(74) 代理人	弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂成形体およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 殺菌性および抗菌性を長期間にわたって奏することのできるポリウレタン樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 ポリウレタン樹脂成形体内部に、直接、イソチオシアン酸アリルを含有させたポリウレタン樹脂成形体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン樹脂成形体とその内部に含有されるイソチオシアン酸アリルを備えたポリウレタン樹脂成形体であって、ポリウレタン樹脂成形体自体に、直接、イソチオシアン酸アリルを含有させていることを特徴とするポリウレタン樹脂成形体。

【請求項2】 上記ポリウレタン樹脂成形体の形状が、フィルム状もしくはシート状である請求項1記載のポリウレタン樹脂成形体。

【請求項3】 下記の(A)～(D)成分を樹脂化反応させることによりイソチオシアン酸アリルを含有するポリウレタン樹脂成形体を製造することを特徴とするポリウレタン樹脂成形体の製法。

(A) イソチオシアン酸アリル単独もしくはイソチオシアン酸アリルを含有する疎水性媒体。

(B) 多官能性イソシアネート。

(C) ポリオール。

(D) 触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長期にわたり殺菌性、抗菌性を有するポリウレタン樹脂成形体およびその製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】わさびの主成分であるイソチオシアン酸アリルが、従来から抗菌作用や防霉作用、腐敗防止作用を有することは経路上知られている。

【0003】そして、このイソチオシアン酸アリルの上記作用を利用した様々な製品が提案されている。例えば、上記イソチオシアン酸アリルを合成樹脂フィルム表面上に吸着させ、その表面から微量のイソチオシアン酸アリルの蒸気を放出させてなる殺菌性を有する合成樹脂フィルムが提案されている(特開平3-151972号公報)。また、フィルム等の高分子成形品中に吸着剤を含有させ、この吸着剤にイソチオシアン酸アリルを吸着させて、上記高分子成形品表面からイソチオシアン酸アリルの蒸気を放散させることにより抗菌性を発揮させることが提案されている(特開平3-2235号公報)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このイソチオシアン酸アリルは、その揮散性が顕著であり、短時間で消失するという性質がある。このため、上記提案されているイソチオシアン酸アリルを表面吸着した合成樹脂フィルムは、その吸着当初は殺菌性を有しているが、イソチオシアン酸アリルが徐々に揮散してしまい、長期にわたってその殺菌性を維持できないという問題がある。また、上記吸着剤にイソチオシアン酸アリルを吸着させた高分子成形品においても同様の問題がある。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みなされた

もので、殺菌性および抗菌性を長期間にわたって奏することのできるポリウレタン樹脂成形体およびその製法の提供をその目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、ポリウレタン樹脂成形体とその内部に含有されるイソチオシアン酸アリルを備えたポリウレタン樹脂成形体であって、ポリウレタン樹脂成形体自体に、直接、イソチオシアン酸アリルを含有させているポリウレタン樹脂成形体を第1の要旨とし、下記の(A)～

(D)成分を樹脂化反応させることによりイソチオシアン酸アリルを含有するポリウレタン樹脂成形体を製造するポリウレタン樹脂成形体の製法を第2の要旨とする。

(A) イソチオシアン酸アリル単独もしくはイソチオシアン酸アリルを含有する疎水性媒体。

(B) 多官能性イソシアネート。

(C) ポリオール。

(D) 触媒。

【0007】本発明において、ポリウレタン樹脂成形体自体に、直接、イソチオシアン酸アリルを含有させるとは、従来のように、吸着剤等の第三物質を介在させることなく、上記ポリウレタン樹脂成形体内部に、直接、イソチオシアン酸アリル自身を含有させることをいう。

【0008】すなわち、本発明者らは、樹脂成形体からのイソチオシアン酸アリルの揮散抑制方法を中心に検討し、どのような形態をとることがイソチオシアン酸アリルの揮散抑制に効果的であるか研究を重ねた。その結果、ポリウレタン樹脂成形体自体に、直接、イソチオシアン酸アリルを含有させることによって上記目的を達成することができ、長期にわたるイソチオシアン酸アリルの揮散が可能となることを見出し本発明に到達した。

【0009】そして、上記イソチオシアン酸アリルを含有するポリウレタン樹脂成形体は、前記(A)～(D)成分を用いて樹脂化反応させることにより得られることを突き止めた。

## 【0010】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を説明する。

【0011】本発明のポリウレタン樹脂成形体は、イソチオシアン酸アリル単独もしくはイソチオシアン酸アリルを含有する疎水性媒体(A成分)と、多官能性イソシアネート(B成分)と、ポリオール(C成分)と、触媒(D成分)から構成された反応成分を混合し所定の条件で反応させることにより得られる。上記反応条件としては、10～30℃、0.1～10時間に設定され、これら条件で反応は完了する。

【0012】上記A成分において、イソチオシアン酸アリルを単独で用いてもよいが、上記のように疎水性媒体中に含有させてもよい。好ましくはポリウレタン樹脂による包接を完全にするという点から、イソチオシアン酸

アリル単独で用いることである。

【0013】上記イソチオシアン酸アリルの使用量は、単独であるいは疎水性媒体中に含有させる場合のいずれにおいても、得られるポリウレタン樹脂成形体において、イソチオシアン酸アリルの含有量が0.1～20重量%（以下「%」と略す）の範囲となるよう設定される。

【0014】上記疎水性媒体としては、イソチオシアン酸アリルの揮発性防止剤として用いられるものであって、例えば、安息香酸ベンジル、フタル酸ジオクチル等のエステル類、鉱物油類、綿実油類等の植物油類があげられる。

【0015】上記多官能性イソシアネート（B成分）としては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等があげられる。さらに、これら多官能性イソシアネートのイソシアヌレート変性体やビュレット変性体、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールのようなポリオールとの付加物であるジイソシアネートプレポリマー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0016】上記トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール以外のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサングリコール等の脂肪族ポリオール、キシリレングリコール等の芳香族ポリオール、ハイドロキノン、カテコール等の多価フェノール、あるいはこれら多価フェノールとアルキレンオキシドとの縮合物、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールプレポリマー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。そして、これらポリオールのなかでも、強固なポリウレタン樹脂成形体を得るという点からトリメチロールプロパンを用いることが好ましい。

【0017】そして、これら多官能性イソシアネート（B成分）のなかでも、光に反応して黄変し、商品価値を低下させないという点から、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートを用いることが好ましい。

【0018】上記多官能性イソシアネート（B成分）とともに用いられるポリオール（C成分）としては、具体的には、ヒマシ油、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール等のポリエステルポリオール等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。そして、こ

れらポリオールのなかでも、反応性という点からヒマシ油を用いることが好ましい。

【0019】上記ポリオール（C成分）の配合量は、上記多官能性イソシアネート（B成分）100重量部（以下「部」と略す）に対して10～300部に設定することが好ましく、特に好ましくは50～200部である。このポリオール（C成分）の配合量が10部未満あるいは300部を超えると、すなわち、上記配合量の範囲外では、強固なポリウレタン樹脂成形体を得ることが困難となる傾向がみられるからである。そして、これらポリオール（C成分）においては、水酸基を少なくとも2個有するものを使用する必要がある。すなわち、水酸基が1個では架橋せずに樹脂状にはならず、目的とする本発明のポリウレタン樹脂成形体を得られないからである。

【0020】さらに、上記A～C成分とともに用いられる触媒（D成分）としては、有機スズ化合物が用いられ、例えば、トリ-n-ブチルチンアセテート、n-ブチルチントリクロライド、ジメチルチンジクロライド、ジブチルチンジクロライド、トリメチルチンハイドロオキサイド等があげられる。これら触媒はそのまま用いてもよいし、酢酸エチル等の溶媒に、濃度が0.1～20%となるように溶解して、イソシアネート成分である上記多官能性イソシアネート（B成分）100部に対して、固形分として0.01～1部となるよう添加してもよい。このように、上記触媒（D成分）の配合量は、そのまま、あるいは溶剤に溶解した状態のいずれの場合においても、固形分として、多官能性イソシアネート（B成分）100部に対して0.01～1部となるよう添加することが好ましく、特に好ましくは0.05～0.5部である。すなわち、触媒（D成分）の配合量が0.01部未満のように少な過ぎると、ポリウレタン樹脂成形体の形成が遅く、樹脂状に硬化せず成形が困難となる。逆に、1部を超えると、樹脂の形成が極端に速くなり、シート状あるいはフィルム状等の所望の形状に形成しにくいという傾向がみられるからである。

【0021】本発明のポリウレタン樹脂成形体は、上記A～D成分を用い混合し反応させて、次第に樹脂化反応が始まり、ポリウレタン樹脂が得られるが、このポリウレタン樹脂が完全に固化する前に所望形状の成形体に成形することが行われる。

【0022】このようにして得られる本発明のポリウレタン樹脂成形体は、ポリウレタン樹脂成形体内部に、直接、イソチオシアン酸アリルを含有した成形体である。

【0023】本発明のポリウレタン樹脂成形体において、その成形体の形状としては特に限定するものではなく、その用途に応じて適宜に設定すればよいが、例えば、フィルム状、シート状、あるいは各種立体的な成形体等があげられる。そして、その用途によっては形状を問わない場合もありこのような場合の成形体も含める。

【0024】上記フィルム状あるいはシート状に成形す

る場合、その厚みは特に限定するものではなく、その用途に応じて適宜に設定される。例えば、上記フィルム状あるいはシート状に成形する場合は、二本ロール、ドクターブレード等を用いた公知の方法により成形することができ、具体的には、厚み1～100 $\mu$ mのフィルムあるいはシートに成形できる。

【0025】このようにして得られる本発明のポリウレタン樹脂成形体の、含有するイソチオシアン酸アリルの有する抗菌性効果、殺菌性効果等の特性を利用してなる用途の一例をあげる。すなわち、ポリウレタン樹脂成形体を、イソチオシアン酸アリル透過可能なポリオレフィン等の密封袋に入れて、これを食品容器内や冷蔵庫内に配置する。また、本発明のポリウレタン樹脂成形体がフィルム状の場合、このポリウレタン樹脂フィルムの両面にイソチオシアン酸アリル透過可能なポリオレフィン樹脂フィルムを積層してなる多層構造のフィルムを作製し、これを見か箱等の食品保存用箱、食品トレイ、コンテナ等に入れる、あるいはその内壁面に張り付けるという用途があげられる。

【0026】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0027】

【実施例1】イソチオシアン酸アリルを1部、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物（日本ポリウレタン社製、コロネートHL）を49部（多官能性イソシアネート）、ジブチルチンジラウレート（触媒）の10%酢酸エチル溶液を1部、ヒマシ油を50部（ポリオール）を25℃で混合溶解し、樹脂化反応させながらロールコーターにより厚み40 $\mu$ mのフィルム状に成形した。そして、2時間経過後に厚み40 $\mu$ mのフィルムに固化した。このポリウレタン樹脂フィルムは1ヶ月放置した後においてもわさび臭を発していた。

【0028】また、上記混合液をポリエチレンフィルム上に配置し、ロールコーターでフィルム状に成形して二

層構造のフィルム（ポリエチレンフィルム+ポリウレタン樹脂フィルム）を形成した。ついで、この二層構造のフィルムを略中心部分から、ポリウレタン樹脂フィルム層（厚み50 $\mu$ m）面が対峙するよう素早く半分に折り曲げることにより、内層にポリウレタン樹脂フィルム層が位置し、そのポリウレタン樹脂フィルム層の外周面にポリエチレンフィルム層が位置した、いわば、ポリウレタン樹脂フィルムをポリエチレンフィルムで密封した積層体を作製した。その後、この積層体のポリウレタン樹脂フィルム層部分（厚み50 $\mu$ m $\times$ 2）の反応が進行して、1時間後に完全固化して、厚み100 $\mu$ mの積層体を得た。上記積層体は、製造後、1ヶ月経過した後もわさび臭を発していた。

【0029】また、得られた上記ポリウレタン樹脂フィルム（積層体のポリウレタン樹脂フィルム層も同じ）のイソチオシアン酸アリルの含有量は1%であった。

【0030】

【実施例2～6】イソチオシアン酸アリル、多官能性イソシアネート、触媒およびポリオールとして、下記の表1に示す材料を同表に示す割合で用い、実施例1と同様にして目的とする厚み40 $\mu$ mのポリウレタン樹脂フィルムを製造した。また、実施例1と同様にして厚み100 $\mu$ mの積層体（ポリウレタン樹脂フィルムをポリエチレンフィルムで密封した）を製造した。なお、上記ポリウレタン樹脂フィルムをみの単層フィルム（ポリウレタン樹脂フィルムa）、および、上記積層体のポリウレタン樹脂フィルム層部分（ポリウレタン樹脂フィルムb）の製造時の固化時間を下記の表1に示す。

【0031】そして、上記ポリウレタン樹脂フィルムのみの単層フィルム（ポリウレタン樹脂フィルムa）、および積層体の双方とも、製造後、1ヶ月を経過してもわさび臭を発していた。

【0032】

【表1】

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
イソチオシアン酸アリル 配合量(部)	1部	3部	3部	5部	10部
イソシアネート 成分	HMDI(*1)系イ ソシアネート型 ポリイソシアネ ート(旭化成社製、 デュラネートTP A)	TDI(*2)とTM P(*3)の付加物(日 本ポリウレタン 社製、コロネート L)	HMDI系ビュ レット型ポリイ ソシアネート(住 友バリエル社製、ス ミジュールN-32 00)	XDI(*4)とTM Pの付加物(武田 薬品工業社製、タ ケネートD-11 0N)	IPDI(*6)とT MPの付加物(武 田薬品工業社製、 タケネートD-1 40N)
配合量(部)	50部	45部	40部	55部	52部
触媒	トリメチルチンハ イドロオキシド 0.2部	トリ-n-ブチル チンアセテート 0.1部	トリメチルチンハ イドロオキシド 0.4部	ジメチルチンジ クロライド 0.1部	n-ブチルチント リクロライド 0.2部
ポリオール 配合量(部)	ヒマシ油 48.8部	ポリテトラメチレ ンエーテルグリ コール*7 51.9部	ヒマシ油 56.6部	ブチレニアジベ ート*5 39.9部	ヒマシ油 37.8部
樹脂フィルム aの固化時間	1時間	2時間	0.5時間	2時間間	1時間
樹脂フィルム bの固化時間	1時間	2時間	0.5時間	2時間間	1時間

\*1:ヘキサメチレンジイソシアネート  
\*2:トリレンジイソシアネート  
\*3:トリメチロールプロパン

\*4:キシリレンジイソシアネート  
\*5:重量平均分子量1000  
\*6:イソホレンジイソシアネート  
\*7:重量平均分子量650

【0033】また、実施例2～6で得られたポリウレタン樹脂フィルム(積層体のポリウレタン樹脂フィルム層も同じ)のイソチオシアン酸アリルの含有量を下記の表

2に示す。

【0034】

【表2】

	実 施 例				
	2	3	4	5	6
イソチオシアン酸アリル の含有量(%)	1	3	3	5	10

【0035】

【比較例1】市販の、大きさ100×100mmで厚み50μmのポリプロピレンフィルム面に、イソチオシアン酸アリル1.0gを塗布した。このフィルムに関して3日後にはわさび臭は完全に消失していた。

【0036】

【比較例2】吸着剤(セピオライト微粉末)を40部と、ポリエチレン60部を溶解混合した後、フィルム状に成形して吸着剤を含有する厚み50μmのポリエチレンフィルムを製造した。つぎに、このポリエチレンフィルムを、液状イソチオシアン酸アリルを入れたシャーレとともに、密閉性容器にいれて密封し、温度40℃の恒温槽に入れ、24時間放置した。放置した後、上記密閉容器を開放し、なかからイソチオシアン酸アリルを吸着したポリエチレンフィルムを取り出した。このポリエチレンフィルムは、取り出してから10日経過した後はわさび臭が完全に消失していた。

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明は、前記A～D成分を樹脂化反応させることによりイソチオシアン酸アリルを含有するポリウレタン樹脂成形体を製造する。そして、得られたイソチオシアン酸アリルを含有するポリウレタン樹脂成形体は、例えば、従来の、単にイソチオシアン酸アリルがフィルム表面に吸着されたものや、吸着剤を利用してこれにイソチオシアン酸アリルを吸着させ、この吸着剤を含有した成形品に比べて、イソチオシアン酸アリルの揮散が長期にわたってなされる。その結果、イソチオシアン酸アリルに起因する殺菌性、抗菌性等の効果が長期間にわたり発現することとなる。したがって、本発明のポリウレタン樹脂成形体は、抗菌、防霉および腐敗防止等の作用効果を長期間発揮する、フィルム状あるいはシート状等各種形状の成形体として各種用途に有用である。